

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS,
TE NAALDWIJK.

cb
Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
Z
S
74

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

Controle op het laboratorium voor grondonderzoek verbonden aan het Proefstation
te Naaldwijk.

door:

C.Sonneveld.

A
-
2
S
74

CONTROLE OP HET LABORATORIUM VOOR GRONDONDERZOEK VERBONDEN AAN HET
PROEFSTATION TE NAALDWIJK.

Inhoud

| | pag. |
|---|-------------|
| Inleiding | 1 |
| Probleemstelling | 1 |
| Karakterisering van het cijfermateriaal | 2 |
| Controle van de dublobepalingen | 7 |
| Controle van het niveau en de nauwkeurigheid | 8 |
| Uitvoering van het controle-systeem | 9 |
| Opsporing van foutenbronnen | 13 |
| Bijlagen | |

Inleiding.

Op het laboratorium voor grondonderzoek verbonden aan het "Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas" te Naaldwijk worden jaarlijks meer dan 20.000 grondmonsters onderzocht. Deze zijn voornamelijk afkomstig uit de glastuinbouw en worden o.a. onderzocht op zoutgehalte en op voedingselementen. Mede aan de hand van deze chemische analyse wordt een bemestingsadvies verstrekt.

De bepalingen worden op het laboratorium in duplo uitgevoerd; steeds op twee achtereenvolgende werkdagen en door verschillende laboranten. Als de verschillen tussen de duplo's te groot worden geacht, wordt een derde bepaling gedaan. De bepaling die het meest van de twee andere afwijkt, wordt gewoonlijk als fout aangemerkt.

Voor de niveau-controle wordt bij elke serie (25 monsters) een standaardmonster onderzocht. Dit monster is aan het eind van de serie geplaatst en om te voorkomen dat de uitkomst bekend zou worden, zijn ongeveer 10 van deze monsters - met een variërend gehalte aan voedings-elementen - in omloop. De uitkomsten van de standaardmonsters worden genoteerd, waarbij de sterk afwijkende waarden worden onderstreept.

Probleemstelling.

De omschreven werkwijze schenkt weinig bevrediging. In de eerste plaats omdat er voor het controleren van de duplo-cijfers geen vaste normen zijn en het dus afhankelijk is van het oordeel van de controleur of een derde bepaling wordt uitgevoerd. Ook de niveau-controle door de standaardmonsters is weinig effectief.

Het onderzoek zal daarom de volgende punten omvatten:

a. Het vaststellen van verantwoorde normen voor het controleren van de duplo-bepalingen.

b. Het vaststellen van de beheersingsgrenzen:

1. voor het niveau waarop het laboratorium werkt.
2. voor de nauwkeurigheid waarmede de bepalingen worden verricht.

Voorlopig zullen alleen de 5 bepalingen die in waterig filtraat

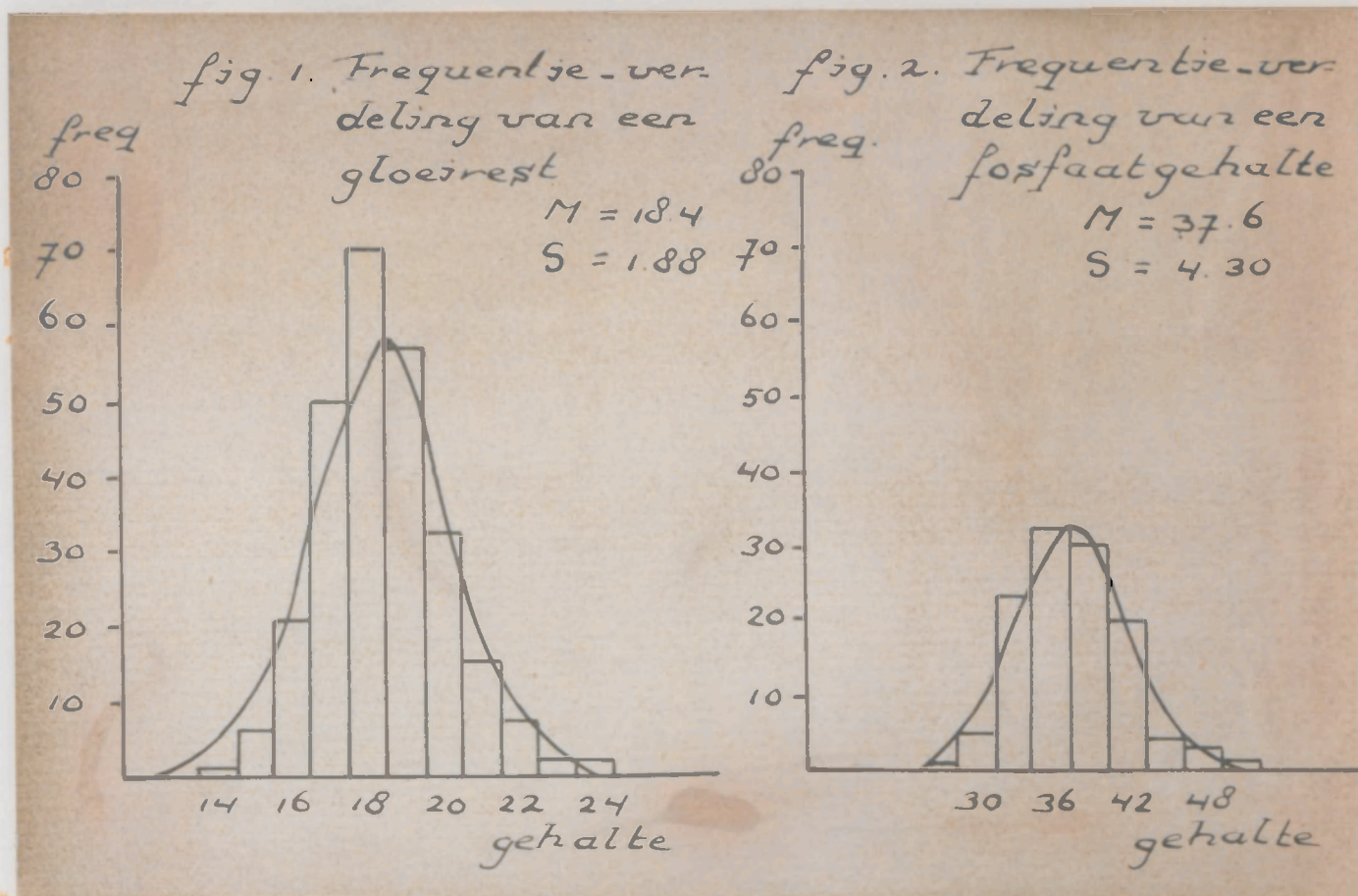
worden gedaan, in het onderzoek worden opgenomen, nl. de bepalingen van keukenzout, gloeirest, stikstof, fosfaat en kali.

De gehalten worden steeds als volgt uitgedrukt:

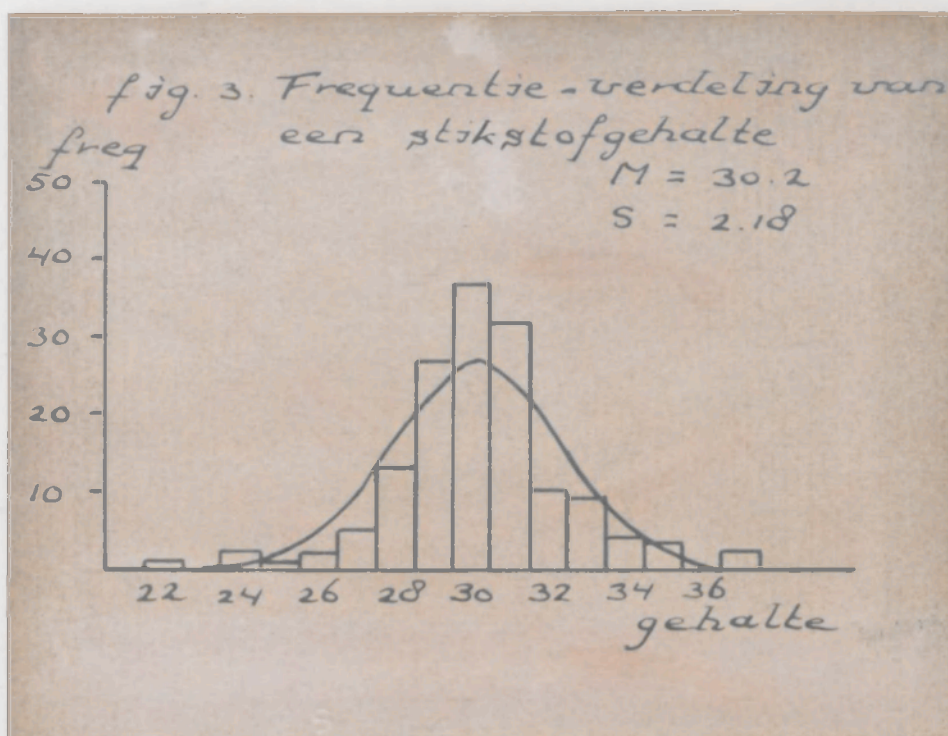
| | | |
|------------|---------|---------------------|
| keukenzout | 0.001 % | van de droge grond. |
| gloeirest | 0.01 % | |
| stikstof | 0.001 % | |
| fosfaat | 0.0001% | |
| kali | 0.001 % | |

Karakterisering van het oljeformaat.

Frequentieverdeling. In de figuren 1 en 2 zijn twee frequentieverdelingen weergegeven, terwijl tevens een normale verdeling is aangepast met een spreiding $\sigma = S$ en een gemiddelde $\mu = M$. In deze voorbeelden sluit de

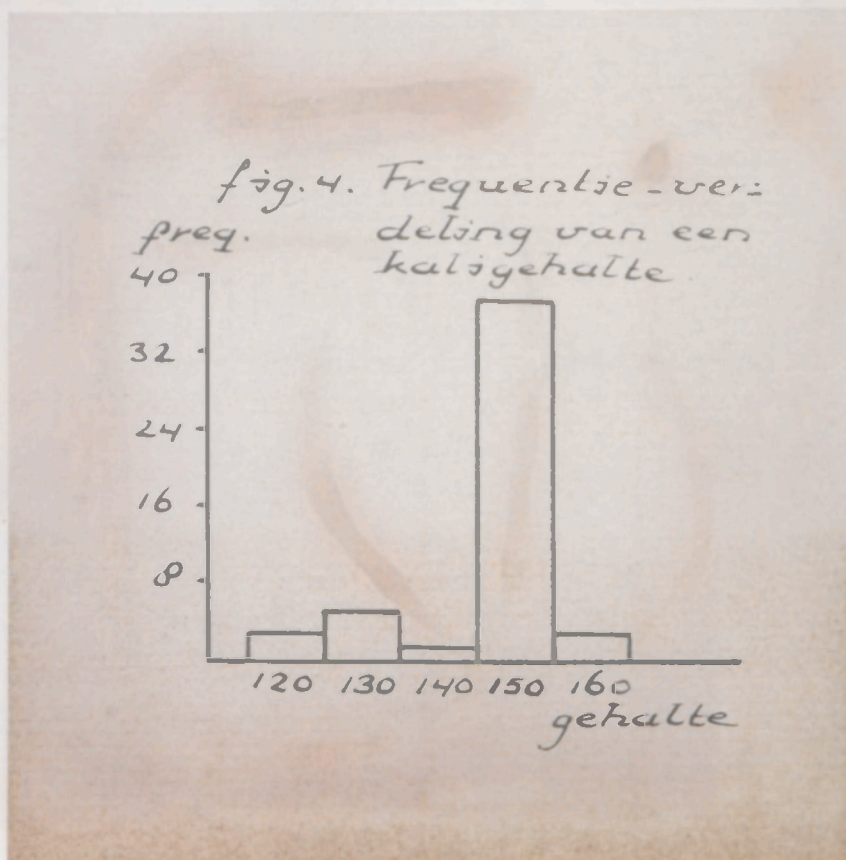


frequentieverdeling vrij goed aan bij de normale kansverdeling. Dit is niet altijd het geval; door een te hoge frequentie van een klasse of klassen rond het gemiddelde komen belangrijke afwijkingen voor (fig. 3).



Voor deze leptokurtose zijn verschillende oorzaken te noemen. Doordat de uitkomsten van de standaardmonsters min of meer bekend zijn, wordt naar deze waarden afgerond. Een frappant voorbeeld hiervan geeft figuur 4. Voorts mag worden verwacht dat de standaardmonsters nauwkeuriger worden onderzocht, omdat de plaats ervan in de serie bekend is; dit kan de frequentieverdeling beïnvloeden.

Dat er bij het afronden voorkeur is voor bepaalde cijfers blijkt uit tabel 1, waar het afrondingscijfer van 100 kalibepalingen is weergegeven. Er is een zeer duidelijke voorkeur aanwezig voor de cijfers 3, 5, 8 en 0. Ook veranderingen in niveau en spreiding kunnen belangrijke invloed hebben op de vorm van de frequentieverdeling.

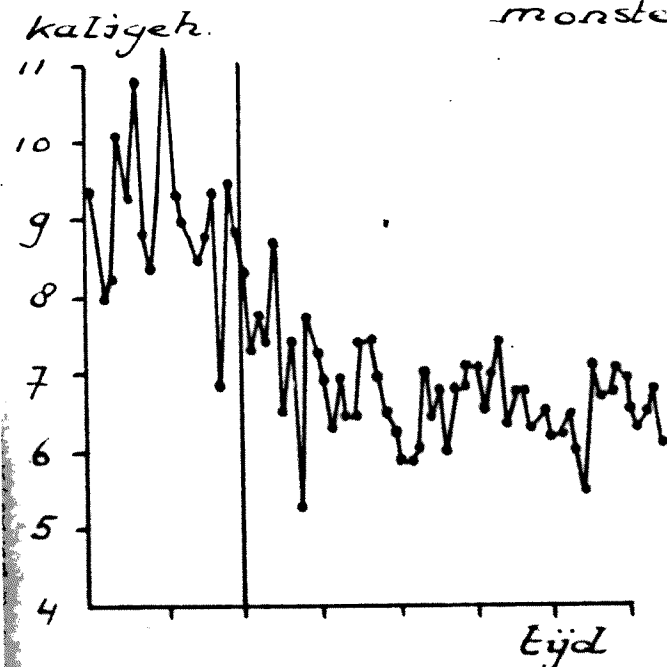


| afrondings cijfer | freq. | te verwachten freq. |
|----------------------|-------|------------------------|
| 1 | 7 | 10 |
| 2 | 0 | 10 |
| 3 | 21 | 10 |
| 4 | 2 | 10 |
| 5 | 21 | 10 |
| 6 | 5 | 10 |
| 7 | 2 | 10 |
| 8 | 20 | 10 |
| 9 | 3 | 10 |
| 0 | 19 | 10 |

tabel 1. Afrondingscijfers van een aantal kalibepalingen.

In figuur 5 is het verloop weergegeven van de kalibepaling in een standaardmonster. Zowel het gemiddelde als de spreiding ondergaan vrij plotseling een niet onbelangrijke verandering.

fig. 5. Verloop van de kalibepalingen in een standaardmonster.



Aan de hand van de hier gegeven voorbeelden kan worden gesteld dat bij een beheerst analyse proces de frequentieverdeling normaal of bij benadering normaal is. Onder invloed van onregelmatigheden kunnen echter belangrijke afwijkingen voorkomen.

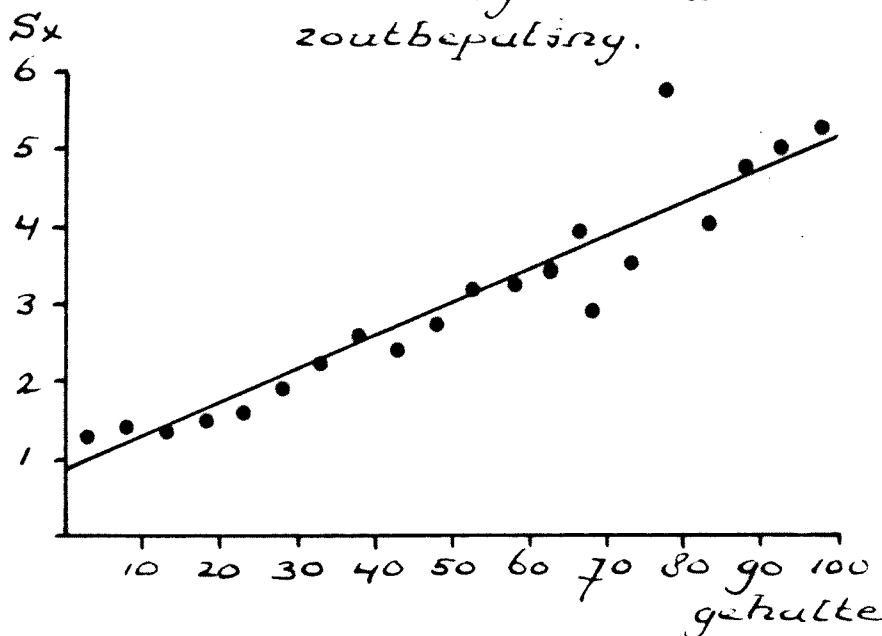
Spreiding. Bij het berekenen van de spreiding dient rekening te worden gehouden met twee mogelijkheden; nl. dat zij afhankelijk of dat zij onafhankelijk is van het gehalte.

Een schatting zou verkregen kunnen worden door berekening uit de standaardmonsters. Hieraan zijn echter de reeds genoemde bezwaren verbonden. Een betere indruk geeft een berekening uit de duplobepaling van de praktijkmonsters, met de formule:

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}},$$

waarin d het verschil is tussen de duplobepalingen en n het aantal verschillen dat in de berekening is opgenomen. In figuur 6 is het verband weergegeven tussen de spreiding en het gehalte bij de keukenzoutbepaling.

fig. 6. Verband tussen de spreiding en het gehalte bij de keukenzoutbepaling.



Tussen beide grootheden blijkt een lineair verband te bestaan, volgens de regressielijn

$$S_x = 0.044 \cdot x + 0.81$$

met een correlatiecoëfficiënt $r = 0.94$. De regressielijn is berekend volgens de methode van de kleinste kwadraten. Ook voor de andere bepalingen

zijn de regressielijnen berekend. Deze zijn opgenomen in tabel 2.

| bepaling | regressie lijn | correlatie-coëfficiënt |
|------------|------------------------|------------------------|
| keukenzout | $S_x = 0.044 X + 0.81$ | 0.94 |
| gloeirest | $S_x = 0.038 X + 0.73$ | 0.97 |
| stikstof | $S_x = 0.051 X + 0.46$ | 0.93 |
| fosfaat | $S_x = 0.062 X + 2.10$ | 0.97 |
| kali | $S_x = 0.044 X + 0.37$ | 0.90 |

Tabel 2. Regressielijnen die het verband weergeven tussen de spreiding en het gehalte.

De nauwkeurigheid van het grondonderzoek wordt niet door deze lijnen weergegeven. Door het middelen van de duplocijfers wordt nl. een grotere nauwkeurigheid verkregen. De spreiding van de geniddelde uitslag $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{2}}$ (tabel 3).

| bepaling | regressie lijn | correlatie-coëfficiënt |
|------------|--------------------------------|------------------------|
| keukenzout | $S_{\bar{x}} = 0.031 X + 0.57$ | 0.94 |
| gloeirest | $S_{\bar{x}} = 0.027 X + 0.52$ | 0.97 |
| stikstof | $S_{\bar{x}} = 0.036 X + 0.33$ | 0.93 |
| fosfaat | $S_{\bar{x}} = 0.044 X + 1.48$ | 0.97 |
| kali | $X_{\bar{x}} = 0.031 X + 0.26$ | 0.90 |

Tabel 3. Regressielijnen die het verband weergeven tussen de spreiding en het gehalte na middelen van de duplo bepalingen.

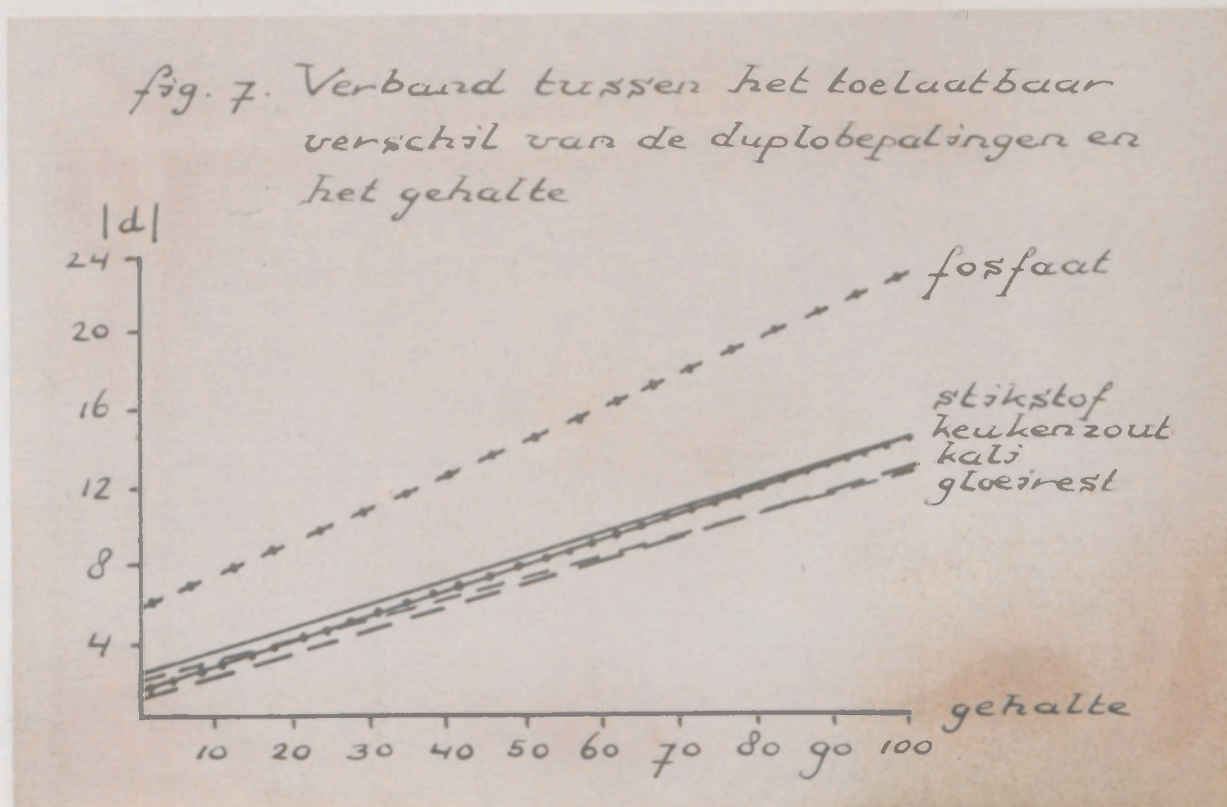
Controle van de duplobepalingen.

Het verschil tussen de duplobepalingen is normaal verdeeld met een verwachtingswaarde $E(\bar{d}) = 0$ en een spreiding $S_d = \sqrt{2} S_x$. De waarde van s_d voor de diverse bepalingen is opgenomen in tabel 4.

| Bepaling | regressie lijn |
|------------|------------------------|
| keukenzout | $S_d = 0.062 X + 1.14$ |
| gloeirest | $S_d = 0.054 X + 1.04$ |
| stikstof | $S_d = 0.072 X + 0.65$ |
| fosfaat | $S_d = 0.088 X + 2.98$ |
| kali | $S_d = 0.062 X + 0.52$ |

Tabel 4. De regressielijnen, die het verband weergeven tussen de spreiding van het verschil van de duplobepalingen en het gehalte.

Bij een onbetrouwbaarheidsgrens van 5% ligt d tussen de waarden $0 \pm 2 S_d$, of $|d| \leq 2 S_d$. In figuur 7 is voor alle 5 bepalingen het verband tussen het gehalte en $2 S_d$ weergegeven.



Controle van het niveau en de nauwkeurigheid.

De niveau-controle van het laboratorium is alleen mogelijk d.m.v. standaardmonsters. Door het nemen van steekproeven uit de praktijkmonsters zou alleen het niveauverschil tussen twee dagen vastgelegd kunnen worden. De nauwkeurigheid zou wel aan de hand van steekproeven gecontroleerd kunnen worden, maar omdat dit zou leiden tot het verzamelen van extra cijfermateriaal, zal de controle van de nauwkeurigheid eveneens worden verricht met de uitkomsten van de standaardmonsters.

Het plaatsen van het standaardmonster aan het eind van de serie is ongewenst. Het bekend worden van de uitkomst wordt hierdoor bevorderd, wat tot merkwaardige frequentieverdelingen kan leiden (zoals in fig. 4). Maar ook als de uitkomst niet bekend is, maar wel de plaats, mag verwacht worden dat bij onderzoek van het standaardmonster meer oplettendheid in acht wordt genomen. Dit geeft een onjuist beeld van de situatie.

Daarom is het gewenst, de standaardmonsters zodanig in de serie te plaatsen dat noch de uitkomst, noch de plaats bekend zullen worden. Dit kan worden bereikt door een voldoende aantal van deze monsters in omloop te houden en de plaatsing ervan volgens toeval vast te stellen. Een wisselende plaats van het standaardmonster is ook nuttig in verband met het aftasten van die apparatuur, waarop een gehele serie gelijktijdig in behandeling wordt genomen.

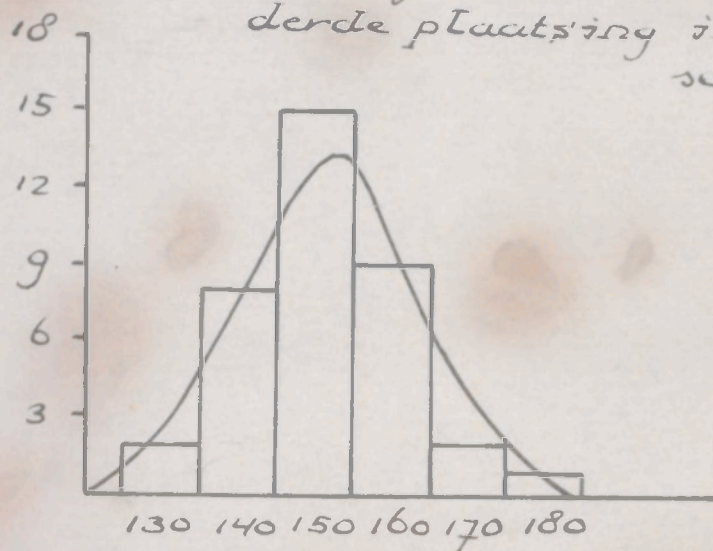
Door de wisselende plaats in de serie veranderde de frequentieverdeling van de uitkomsten van het monster, waarvan in fig. 4 de frequentieverdeling is weergegeven, aanzienlijk (zie figuur 8). De aansluiting bij de normale verdeling blijkt nu goed te zijn.

Per dag wordt beschikt over 5-10 uitkomsten van standaardmonsters. Deze waarnemingen zijn afkomstig uit een normale verdeling; elk monster heeft echter een eigen gemiddelde en spreiding. Daarom worden de verkregen uitkomsten getransformeerd tot de excentriciteit ($u = \frac{X - \bar{X}}{\sigma_X}$) daarvan, die standaardnormaal verdeeld is.

De beheersingsgrenzen voor \bar{u} liggen bij een overschrijdingskans van 5% bij $0 \pm 2/\sqrt{n}$. Omdat n niet constant is, zou gewerkt moeten worden met variërende beheersingsgrenzen. Het is echter eenvoudiger \bar{u} te transformeren tot de excentriciteit ($v = \frac{\bar{u} - \bar{u}}{\sigma_{\bar{u}}}$) daarvan, die ook standaard normaal verdeeld is. De beheersingsgrenzen van v liggen bij een overschrijdingskans van 5% bij $0 \pm 2\sigma_v$ of 0 ± 2 .

Berekening van de variantie van u geeft een indruk van de nauw-

fig. 8. Frequentie-verdeling van het kaligehalte van het monster uit fig. 4 na een veranderde plaatsing in de serie



keurigheid. Bij een overschrijdingskans van 5% liggen de beheersingsgrenzen bij $\frac{2}{\sigma} \cdot \chi^2 - 0.05$; deze zijn dus afhankelijk van n . Om een

onderlinge vergelijking van de van dag tot dag verkregen S_u^2 mogelijk te maken zal worden gewerkt met de overschrijdingskans van S_u^2 .

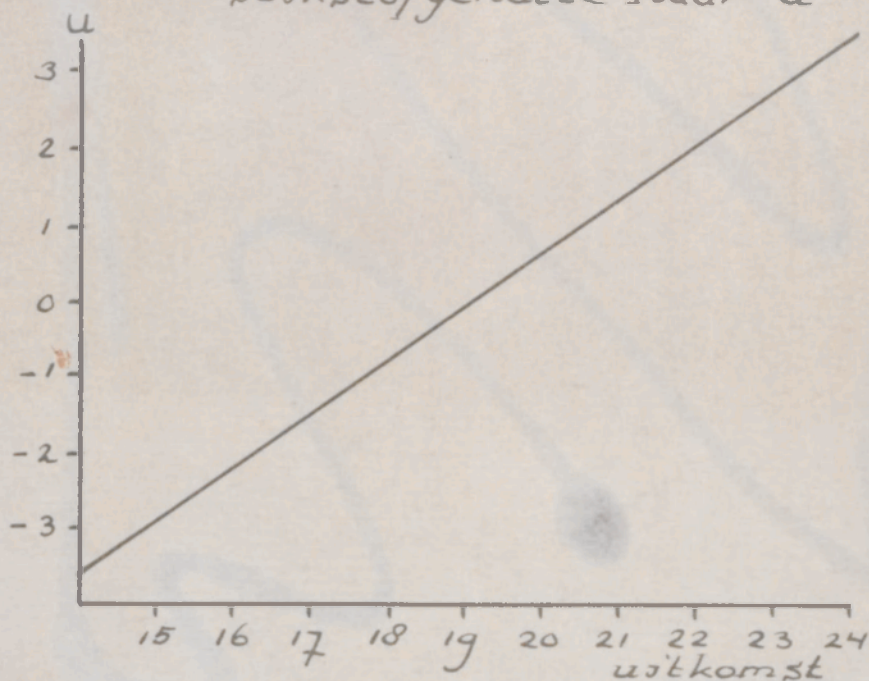
$P(S_u^2 > S_u^2)$. De beheersingsgrenzen liggen uiteraard bij 0.025 en 0.975.

Uitvoering van het controle-systeem.

De in vorige paragraaf omschreven controle-methode is vrij omslachtig en daardoor tijdrovend; zij zal daarom belangrijk vereenvoudigd dienen te worden.

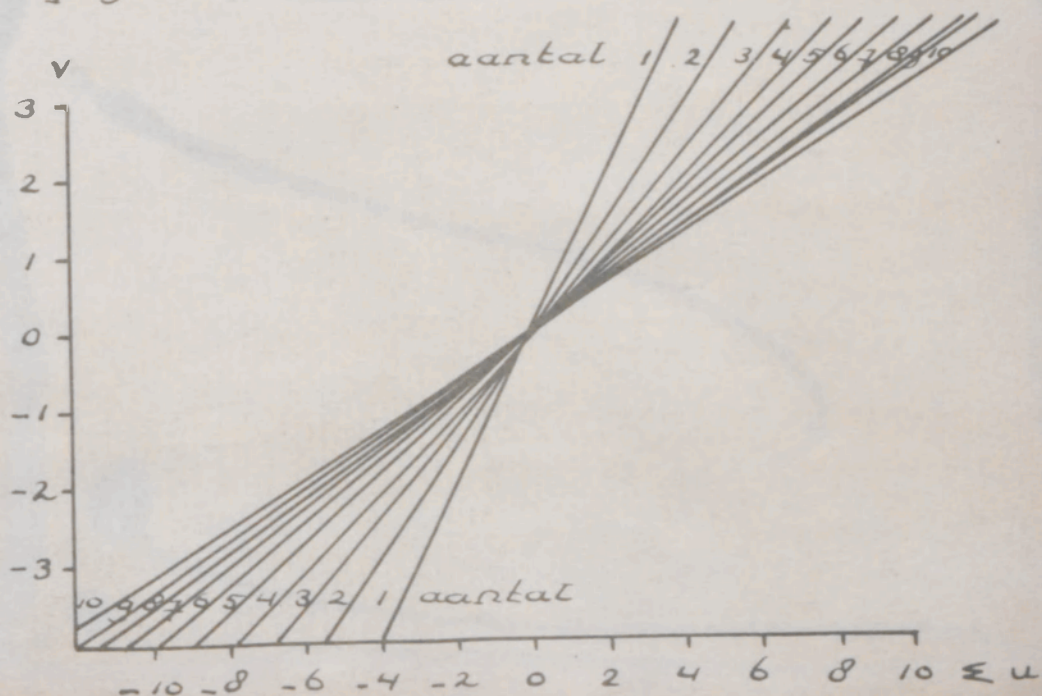
De transformatie van de standaardmonsters naar u kan plaats vinden door aflesing in een grafiek die het verband tussen beide grootheden weergeeft. In figuur 9 is een voorbeeld gegeven van een standaardmonster met een stikstofgehalte van 19,1.

fig. 9 Transformatie van een
stikstofgehalte naar u



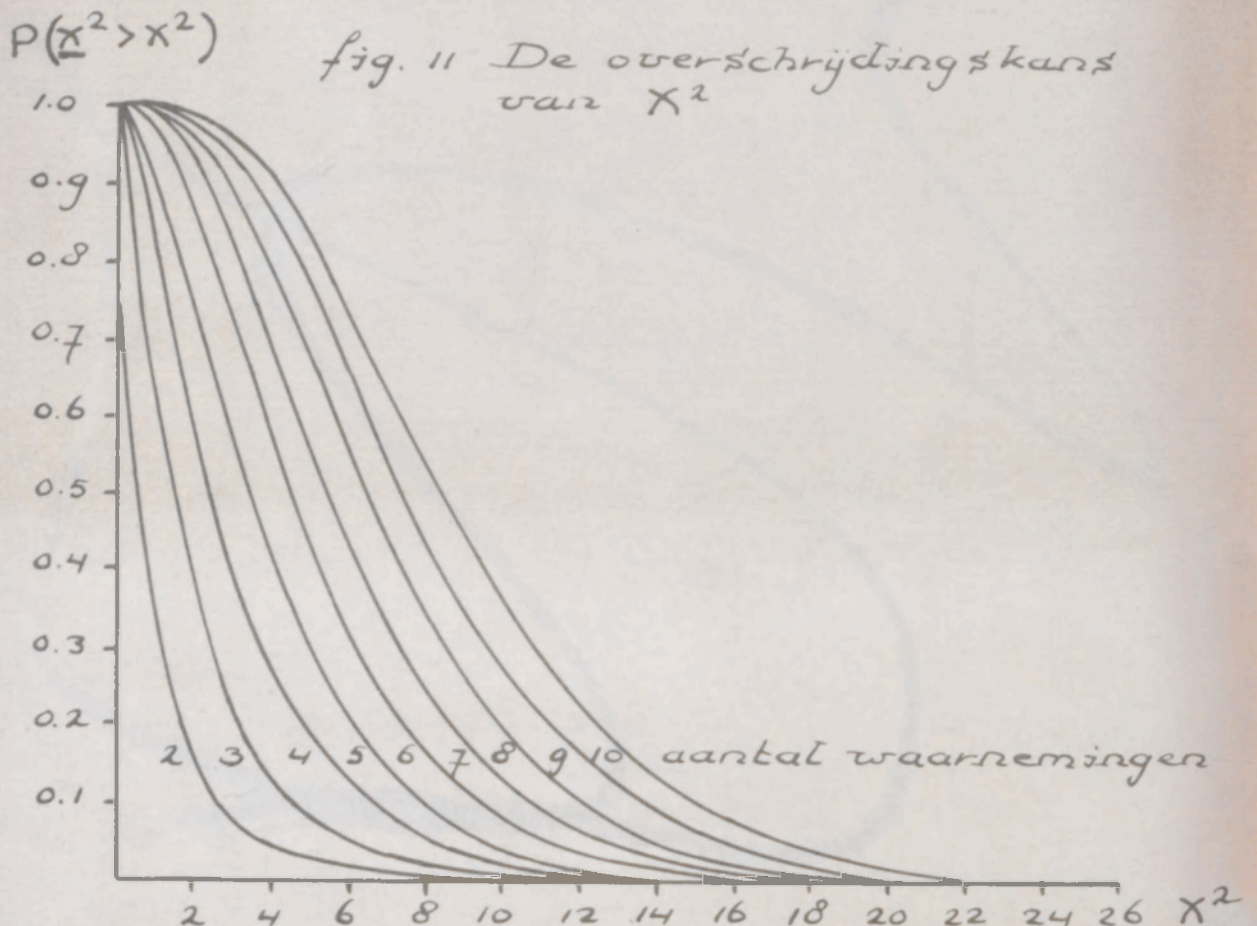
De excentriciteit van \bar{u} (v) kan rechtstreeks uit $\sum u$ worden bepaald met behulp van figuur 10, waarin het verband tussen $\sum u$ en v is weergegeven.

fig. 10 Het verband tussen $\sum u$ en v



De u-kwadraatsom $(u - \bar{u})^2$ kan gelijk worden gesteld aan $\sum u^2$, omdat $\bar{u} = 0$ is. Verder geldt: $X^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2} = \frac{\sum u^2}{\sigma^2}$ en omdat $\sigma^2 = 1$ is gaat de

de vergelijking over in $X^2 = \sum u^2$. De overschrijdingskans van $\sum u^2$ kan worden afgelesen in figuur 11. Voor een nauwkeurige aflesing van de kritieke waarden is het gewenst de X^2 verdeling over te brengen op waarschijnlijkheidspapier (zie bijlage 1).



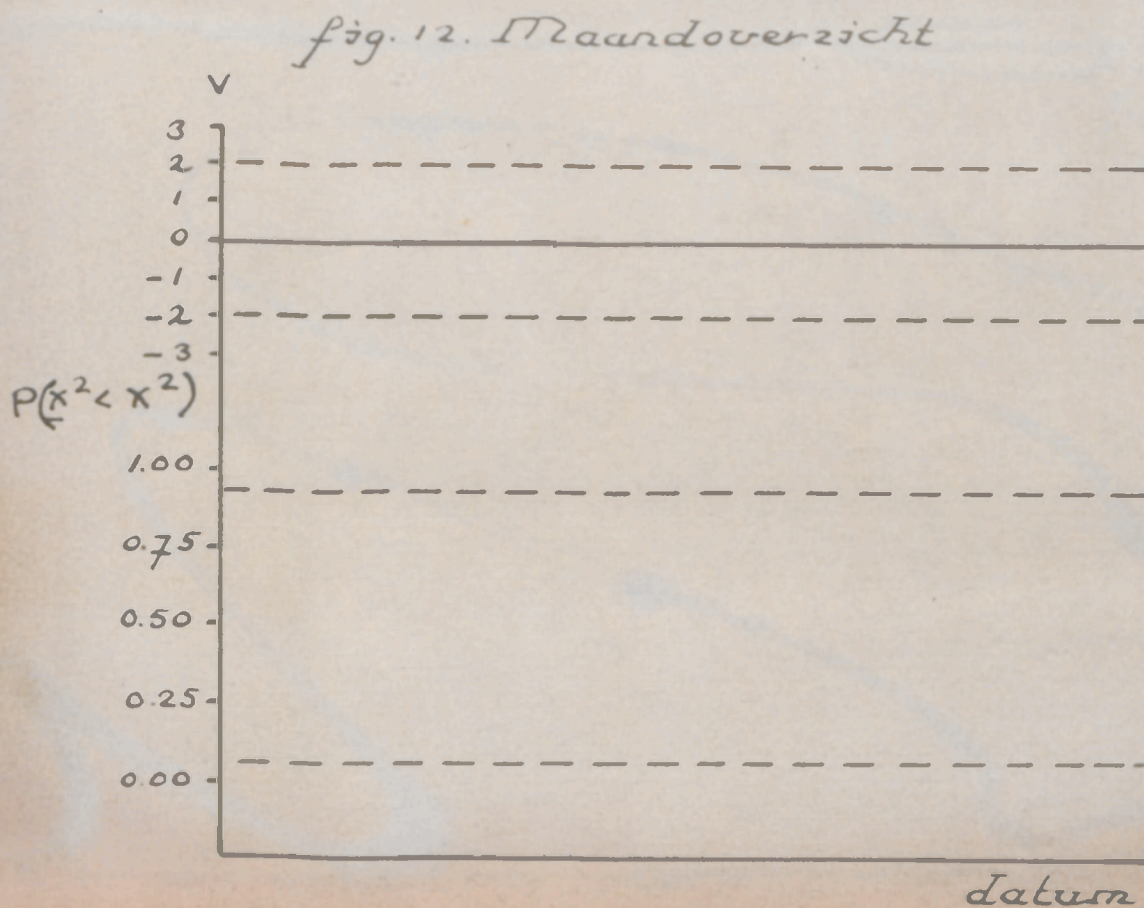
De verwerking van de uitkomsten van de standaardmonsters is aldus teruggebracht tot drie eenvoudige handelingen: de transformatie van de uitkomst, de berekening van $\sum u$ en $\sum u^2$ en het aflesen van de overschrijdingskans van deze. Het geheel kan in één tabel worden samengevat (tabel 5).

Voor het verkrijgen van een goed overzicht worden de uitkomsten

veergegeven als in figuur 12 (zie ook bijlagen 2 en 3). Hierbij dient er rekening te worden gehouden dat χ^2 bij lage waarden van n niet symmetrisch verdeeld is.

| no standaard- monster | uitkomst | u | | u^2 |
|--------------------------|----------|------------|---|------------------------|
| | | + | - | |
| - | | | | |
| - | | | | |
| - | | | | |
| - | | | | |
| - | | | | |
| - | | | | |
| datum: | n = | + | - | $\sum u^2 =$ |
| | | $\sum u =$ | | $P(\chi^2 > \chi^2) =$ |
| | | v = | | |

Tabel 5. Rekenschema voor de verwerking van de uitkomsten van de standaardmonsters.



Oorsporing van foutenbronnen.

Naast de gegevens voor de dagelijkse controle van het laboratorium kunnen de uitkomsten van de standaardmonsters belangrijke informatie verschaffen over de oorzaken van de afwijkingen, door samenvoeging van de uitkomsten b.v. per laborante of per periodiek. Aan de hand van enkele voorbeelden wordt dit toegelicht.

In tabel 6 is een overzicht gegeven van de uitkomsten van de keukenzoutbepalingen van de standaardmonsters in de maand oktober 1961.

| kenmerk | totaal | laborante A | laborante B | laborante C |
|-----------|--------|-------------|-------------|-------------|
| aantal | 165 | 67 | 61 | 37 |
| \bar{u} | -0.19 | 0.00 | -0.46 | -0.07 |
| s^2 | 1.06 | 0.94 | 1.10 | 1.22 |

Tabel 6. Overzicht van de keukenzoutbepaling in de maand oktober 1961.

De afwijking van de keukenzoutbepaling blijkt veroorzaakt te zijn door één laborante. Een verbetering van de instructie zal hier nodig zijn.

Tabel 7 geeft een overzicht van de kalibepaling in dezelfde maand. Laborante E blijkt onnauwkeurig te werken.

Andere oorzaken van fouten liggen in verontreiniging van glaswerk, buretten, chemicaliën, onjuiste afstelling van apparatuur enz.

| kenmerk | totaal | laborante D | laborante E |
|-----------|--------|-------------|-------------|
| aantal | 158 | 85 | 73 |
| \bar{u} | +0.09 | +0.06 | +0.13 |
| s^2 | 1.33 | 1.06 | 1.73 |

Tabel 7. Overzicht van de kalibepaling in de maand oktober 1961.

Ook de gebruikte standaardoplossingen kunnen een niet onbelangrijke foutenbron vormen. Aan de hand van het omschreven controle-systeem kunnen afwijkingen wel worden geconstateerd, maar het is niet altijd mogelijk de oorzaak daarvan vast te stellen. Vaak zal daarvoor een controle op de verschillende handelingen en gebruikte materialen nodig zijn.

juli 1962.

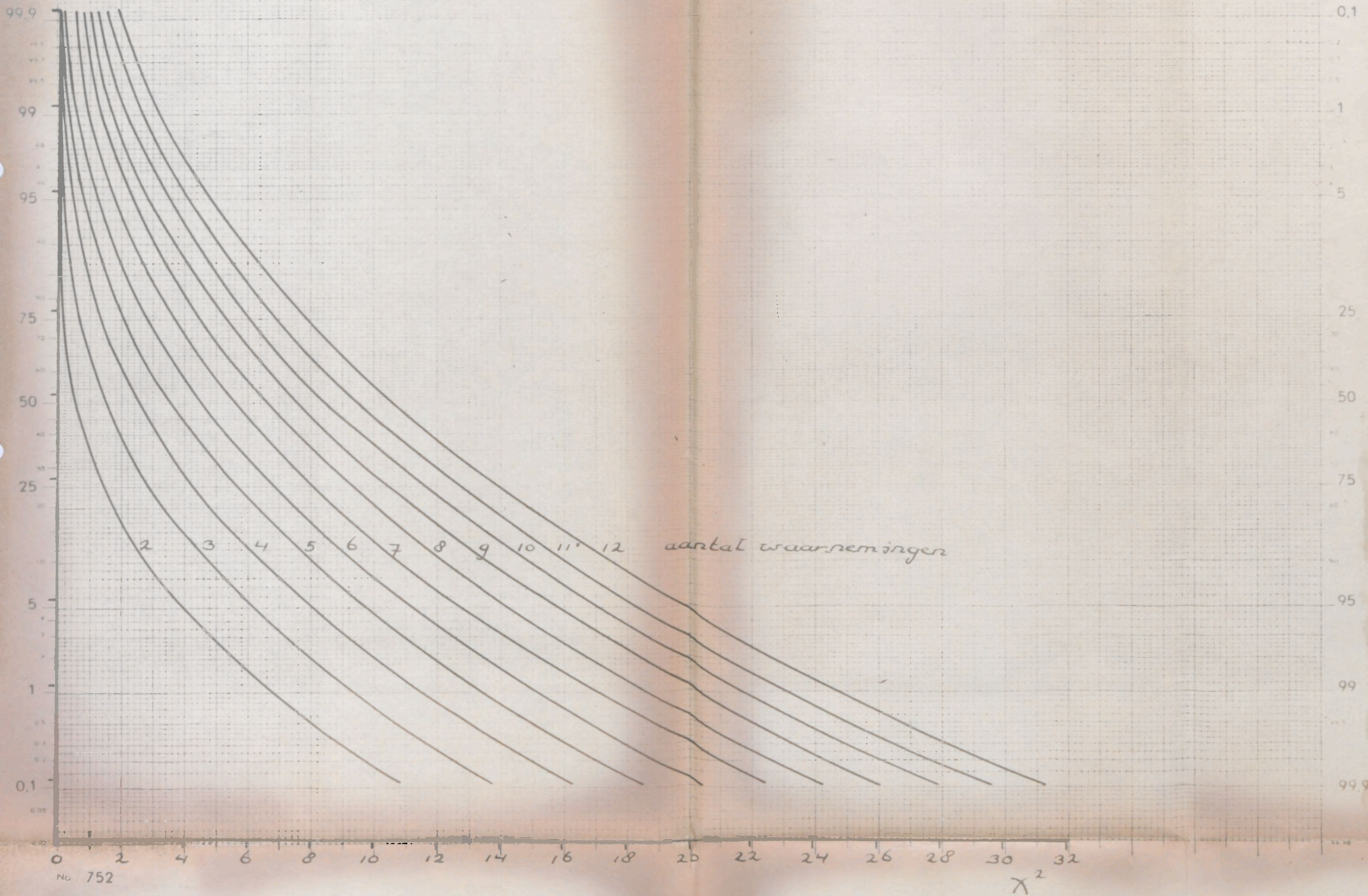
AvB

De Proefnemer,

C. Sonneveld.

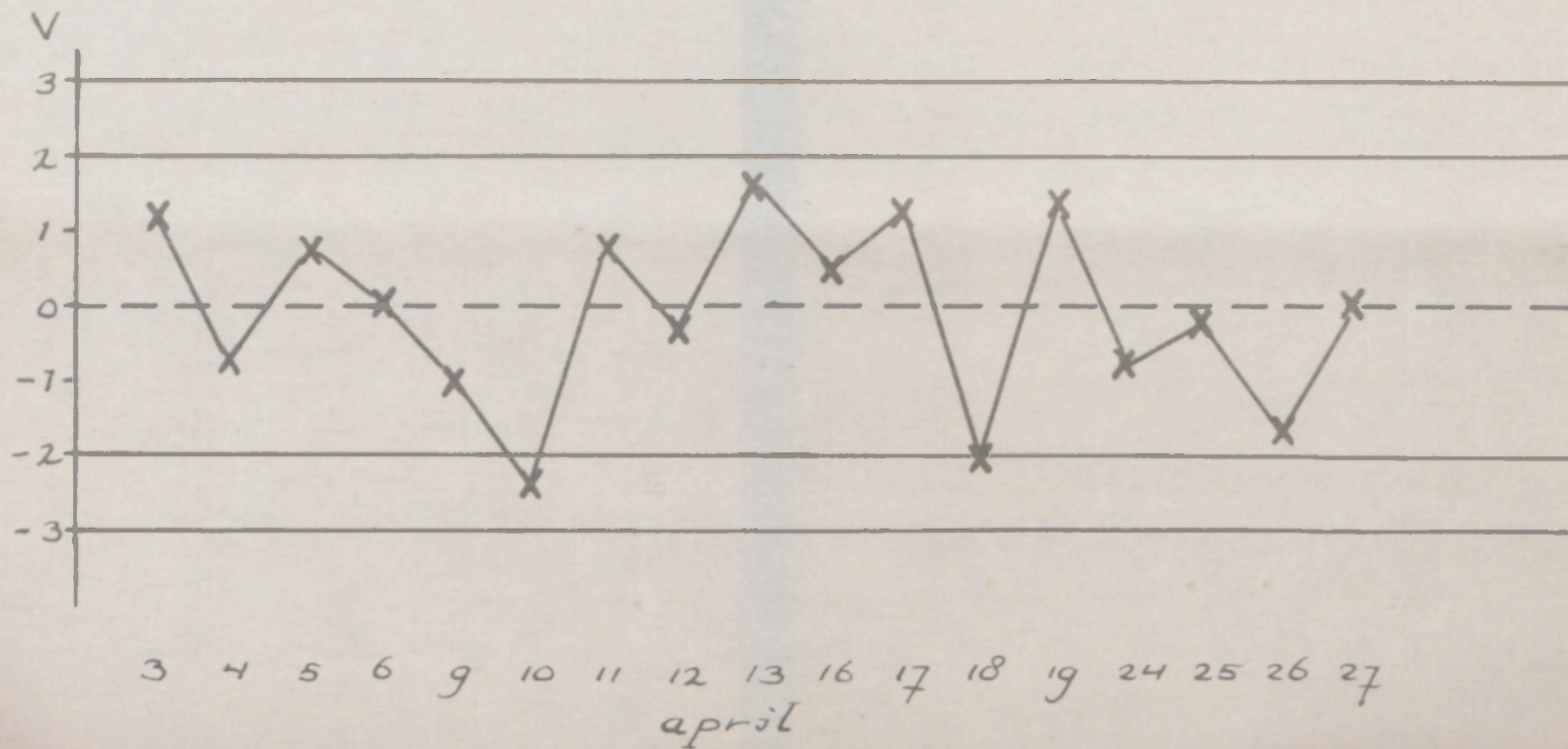
De overschrijdingskans van χ^2

$P(\chi^2 > \chi^2)$



Bijlage 2

Overzicht van de gloeirestbepaling van de maand
april 1962



Overzicht van de gloei-¹bepaling van de maand april 1962
 $P(\chi^2 > x^2)$

